

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-27140

(24)(44)公告日 平成6年(1994)4月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 38/00	MPU	8416-4J		

請求項の数10(全 8 頁)

(21)出願番号	特願昭63-106310	(71)出願人	999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	昭和63年(1988)4月28日	(72)発明者	小川 一文 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(65)公開番号	特開平1-275614	(74)代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名)
(43)公開日	平成1年(1989)11月6日		審査官 中島 庸子

(54)【発明の名称】 ポリアセチレン又はポリアセン型超長共役ポリマーの製造方法

1 【特許請求の範囲】

【請求項1】アセチレン(-C≡C-)基と-Si-C1基を含む物質を溶解させた非水系の第1の有機溶媒中に表面が親水性の基板を浸漬し化学吸着法により前記基板上に前記物質の分子膜を化学吸着で形成する工程と、ハロゲン化金属触媒を含む第2の有機溶媒中に前記単分子膜の累積された基板を浸漬し前記単分子膜のアセチレン基の部分を重ねさせる工程を含むことを特徴としたポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【請求項2】アセチレン基がジアセチレン基であることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【請求項3】アセチレン基に-SiMe<sub>3</sub>基が結合していることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

2

【請求項4】ハロゲン化金属触媒の金属がMo、またはW、またはNb、またはTaであることを特徴とした特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【請求項5】有機溶媒中にハロゲン化金属触媒とさらに共触媒として有機Snあるいは有機Bi化合物を含むことを特徴とした特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

10 【請求項6】有機溶媒が含酸素有機溶媒で、ハロゲン化金属触媒がMoCl<sub>5</sub>であることを特徴とした特許請求の範囲第5項記載のCis型のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【請求項7】アセチレン基に-SiMe<sub>3</sub>基が結合していることを特徴とした特許請求の範囲第6項記載のCi

s型のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【請求項8】アセチレン基を含む物質が $\omega$ -ノナデシルイノイックトリクロロシランであることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【請求項9】アセチレン基を含む物質が1-(トリメチルシリル)- $\omega$ -ノナデシルイノイックトリクロロシランであることを特徴とした特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【請求項10】ジアセチレン( $C\equiv C-C\equiv C$ )基と $-Si-Cl$ 基を含む物質を溶解させた非水系の第1の有機溶媒中に表面が親水性の基板を浸漬し化学吸着法により前記基板上に前記物質の分子膜を化学吸着で形成する工程と、ハロゲン化金属触媒を含む第2の有機溶媒中に前記単分子膜の累積された基板を浸漬し前記単分子膜のアセチレン基の部分と重合させる工程と、高エネルギーの放射線を照射する工程を含むことを特徴としたポリアセチレン型超長共役ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、電気材料に関するものである。更に詳しくは、導電性や非線形光学効果を示すポリアセチレン結合を有する有機物質に関するものである。

従来の技術

アセチレン誘導体のポリマーは、パイ電子共役系を持つ一次元の主鎖を分子内に保有していることで、導電性や非線形光学効果を持つことから光、電子機能材料として広く研究されている。

また、ポリアセチレンの製造方法としては、チグラナータ触媒を用いた白川らの重合方法がよく知られている。

発明が解決しようとする課題

ところが、現在知られているポリアセチレン誘導体は、酸素を含む雰囲気中では、熱や圧力あるいは紫外線などにたいして不安定であるため、安定化させる研究が進められている。

しかしながら、未だにアセチレン誘導体ポリマーを安定化する方法は見いだされていない。

課題を解決するための手段

一端に $-Si-Cl$ 基を持つ直鎖上の炭化水素誘導体を用いれば、有機溶媒中で化学吸着により親水性基板表面に単分子膜を形成でき、さらに前記累積された単分子膜表面を酸素を含むガス中で高エネルギー線照射して表面を親水性化することにより単分子膜を累積膜を形成することが出来ることが知られている。

従って、直鎖状炭化水素の一部にアセチレン基を含むような物質を用い化学吸着法を行えば、数十オングストロームオーダのアセチレン誘導体の単分子膜を形成でき、さらに多層の累積膜も容易に得ることが出来る。

この方法により累積された単分子膜を、ハロゲン化金属触媒を含む有機溶媒中に浸漬し、前記単分子膜のアセチレン基の部分と重合させると、超高分子量で共役系が非常に長くしかも酸素を含む雰囲気中でも安定なポリアセチレンが形成されることを発見した。つまり、一定の配向性を保った状態で金属触媒を用いてアセチレン誘導体の分子と重合することにより、共役系が連続した直鎖状で超高分子量のポリマー(超長共役ポリマー)を作れることを見いだした。

10 作用

即ち、アセチレン( $C\equiv C$ )基およびクロロシラン基( $-Si-Cl$ )を含む物質を溶解させた非水系有機溶媒中に表面が親水性の基板を浸漬し、前記基板表面に前記アセチレン( $C\equiv C$ )基およびクロロシラン基( $-Si-Cl$ )を含む物質を化学吸着させることにより基板上にアセチレン( $C\equiv C$ )基およびクロロシラン基( $-Si-Cl$ )を含む物質の単分子膜を分子状態が並んだ状態で作成することが出来、さらに所定の基板上に形成したアセチレン誘導体の化学吸着膜を金属触媒を用いて重合することにより、重合時の分子配向性を保った状態で、共役系が連続した直鎖状の超高分子量のポリアセチレンを作ることができる。また、重合反応には、ハロゲン化金属触媒たとえば $MoCl_5$ や $WCl_6$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、あるいは $Nb(CO)_5$ 、や $Ta(CO)_5$ 等が利用できる。また、有機溶媒はトルエン、ジオキサン、アニソール等が利用できる。

以下、実施例を用いて本発明の詳細を説明する。

実施例

40 使用したサンプルは、数々あるが、アセチレン誘導体の一種であり末端にアセチレン基を1個含む $\omega$ -ノナデシルイノイックトリクロロシラン(MCS:  $CH_3-C\equiv C-(CH_2)_7-Si-Cl_3$ 、ここでnは17であるが、14から24の範囲で良好な結果が得られた)の場合を用いて説明する。

例えば、 $SiO_2$ の形成されたSi基板1上にシラン系界面活性剤( $NCS: CH_3-C\equiv C-(CH_2)_7-Si-Cl_3$ )を用いて基板表面に単分子膜を化学吸着して形成する。この時、 $-Si-Cl$ 基と基板表面の $SiO_2$ とともに形成されている $-OH$ 基が反応して脱塩酸して、基板表面に $CH_3-C\equiv C-(CH_2)_7-Si-O-$ の単分子膜2が形成できる。例えば $2.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度で前記シラン系界面活性剤を溶かした80%n-ヘキサン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液中に、室温で数分間 $SiO_2$ の形成されたSi基板浸漬すると、 $SiO_2$ 表面で $-Si-O-$ の結合を形成できる。(第1図(a))

ここで、基板表面に

50  $CH_3-C\equiv C-(CH_2)_7-Si-O-$ の単分子膜2が形成できていることは、FTIRにて確認された。

なお、このとき化学吸着膜の形成は、湿気を含まないN<sub>2</sub>雰囲気中で行った。化学吸着膜の形成に使用した基板1は、直径3インチの酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成したSi基板である。

次に金属触媒としてMoCl<sub>3</sub>を溶かしたトリエン中にNCS吸着膜が1層形成された基板を浸漬し30~70℃程度に溶媒を昇温すると第1図(b)に示すような反応、即ちハロゲン化金属触媒による反応にてTrans-ポリアセチレン結合3が製造されたことがFTIRにより明かとなった。なお、触媒としてはWCl<sub>6</sub>、NbCl<sub>5</sub>、TaCl<sub>5</sub>を用いても分子量は異なるが同様の重合膜が得られた。さらにまた、触媒としてMo(CO)<sub>6</sub>あるいはW(CO)<sub>6</sub>をCCl<sub>4</sub>溶媒に溶かした溶液に基板を浸漬し紫外線を照射しても分子量は異なるが赤褐色の重合膜が得られた。

さらに前記Si基板上に1-(トリメチルシリル)-ω-ノナデシルイノイックトリクロロシラン(TMS-NCS: SiMe<sub>3</sub>-C≡C(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SiCl<sub>3</sub>、ここでnは17であるが、14から24の範囲で良好な結果が得られた)吸着膜を1層累積した基板を(第2図(a))、金属触媒としてWCl<sub>6</sub>と共触媒としてBu<sub>4</sub>Sn(1:1)を溶かしたトルエン中に浸漬し30~70℃程度に溶媒を昇温すると第2図(b)に示すような反応、即ち-SiMe<sub>3</sub>基を含んだTrans-ポリアセチレン結合3が製造されたことが明かとなった。

またSi基板上にNCS吸着膜を1層累積した基板を(第3図(a))、金属触媒としてMoCl<sub>3</sub>を溶かした含酸素有機溶媒であるアニソール中に浸漬し30~70℃程度に溶媒を昇温すると第3図(b)に示すような反応、即ちCis-ポリアセチレン4が製造されたことが明かとなった。

さらにまたSi基板上にTMS-NCS吸着膜を1層累積した基板を(第4図(a))、金属触媒としてMoCl<sub>3</sub>と共触媒としてPh<sub>3</sub>Bi(1:1)を溶かした含酸素有機溶媒であるアニソール中に浸漬し30~70℃程度に溶媒を昇温すると第4図(b)に示すような反応、即ち-SiMe<sub>3</sub>基を含んだCis-ポリアセチレン4が製造されたことが明かとなった。

一方、上述の方法で累積された吸着膜はアルコール溶媒には不溶性であることが確認された。

以上の結果より、本発明の重合方法を用いれば、Cis型あるいはTrans型ポリアセチレンを容易に製造できることが確認された。

なお、この様にして製造されたポリアセチレンは、従来チグラナッタ系触媒法で製造されていたポリアセチレン誘導体に比べ、酸素を含む雰囲気中でも、熱や圧力あるいは紫外線などにたいして著しく安定であった。

以上の、実施例では、NCSやTMS-NCSについてのみ示したが、分子内にアセチレン(C≡C)基を含み吸着膜形成が可能なものであれば、吸着条件は異なって

も同様の方法が利用出来ることは明らかであろう。

例えば、ジアセチレン基10を1個もつトリコサジノイックトリクロロシラン(H-C≡C-C≡C-(CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-SiCl<sub>3</sub>;第5図(a)、(b))を用いた場合にも、化学吸着膜作成後(第5図(c))、金属触媒を用いて重合すると、Transポリアセチレン結合3を有する単分子膜状のポリアセチレン型超長共役ポリマー(第5図(d))が得られる。更に、ポリジアセチレンより得られたポリアセチレン型超長共役ポリマーに電子線(X線やガンマ線等の放射線でもよい)を照射して重合するとポリアセチレン結合5を有するポリアセチレン型超長共役ポリマー(第5図(e))が得られる。

また、前述の実施例では1層化学吸着膜を形成し重合を行う方法について述べたが吸着膜を多層積層した後で重合反応を行っても良いし、あるいは吸着膜の形成-重合反応を交互に行ってもポリアセチレンの多層分子膜の作製が可能なることは明らかであろう。

#### 発明の効果

本発明の方法を用いることにより、導電性や非線形光学効果の非常に優れ安定なポリアセチレンのポリマーを高効率に製造できる。なお、この方法によると、理論的には共役系が連続して数mm或は数cm以上の長さを持つ直鎖状の超高分子量のポリアセチレンの製造も可能であるため、非線形光学効果を利用したデバイスの製作には極めて有効である。また、今後さらに原料となるアセチレンやジアセチレン誘導体モノマーの種類や製造条件を適正化することにより、共役系が連続して数十cm或は数m以上の長さを持つ直鎖状で超高分子量の安定なポリアセチレンあるいはポリアセチレンの製造も可能になると思われるため、この方法で冷却を必要としない有機超電導物質の製造が可能となるかもしれない。

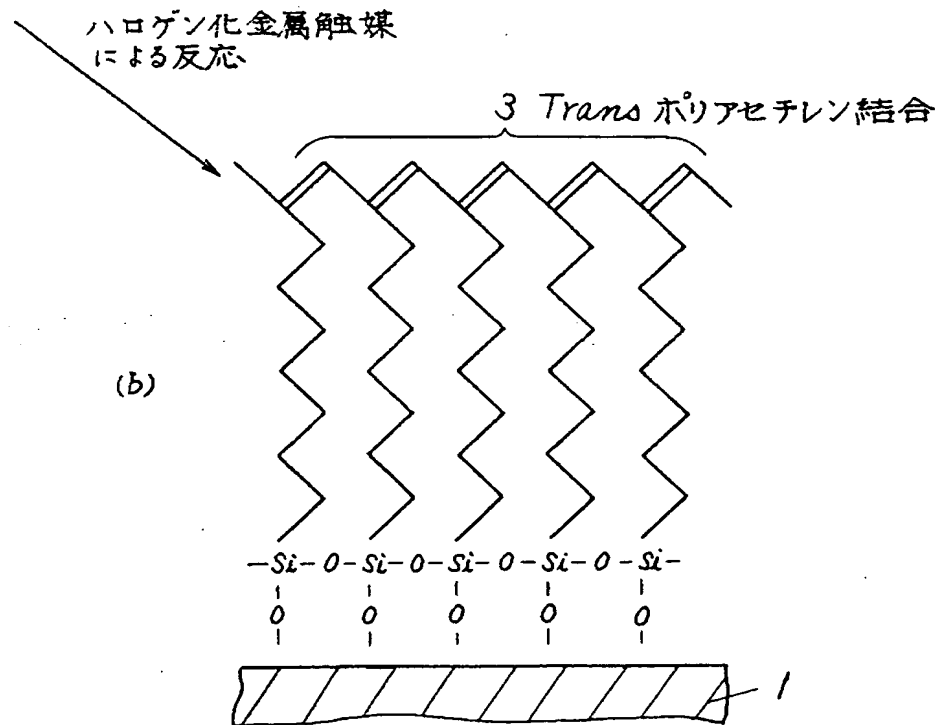
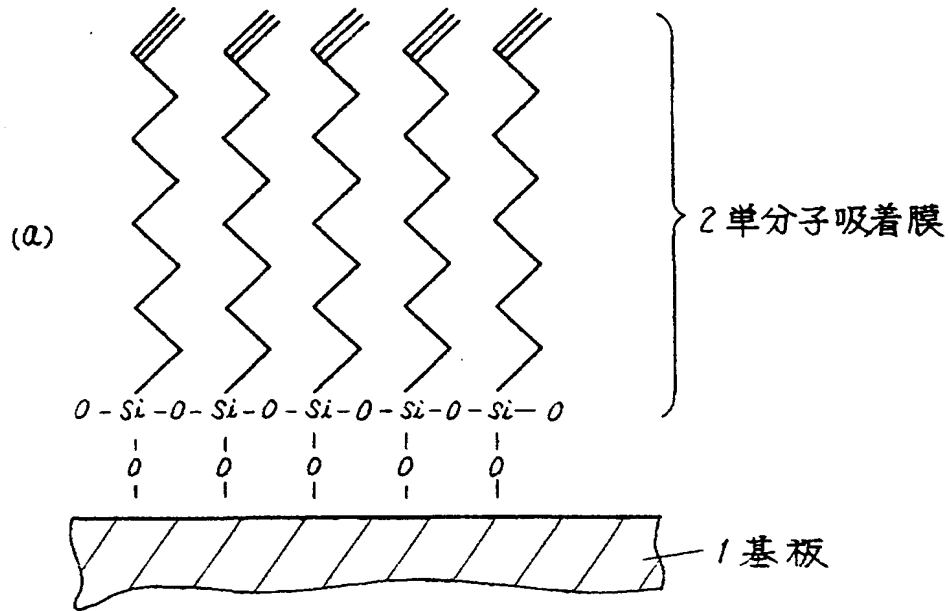
#### 【図面の簡単な説明】

第1図(a)はNCS吸着膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第1図(b)は重合後のTrans型ポリアセチレンの形成された基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第2図(a)はTMS-NCS吸着膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第2図(b)は重合後のTrans型ポリアセチレンの形成された基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第3図(a)はNCS膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第3図(b)は重合後のCis型ポリアセチレンの形成された基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第4図(a)はTMS-NCS吸着膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第4図(b)は重合後のCis型ポリアセチレンの形成された基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第5図(a)~(e)は分子オーダーでのポリアセチレン型超長共役ポリマー作成における工程概念図である。

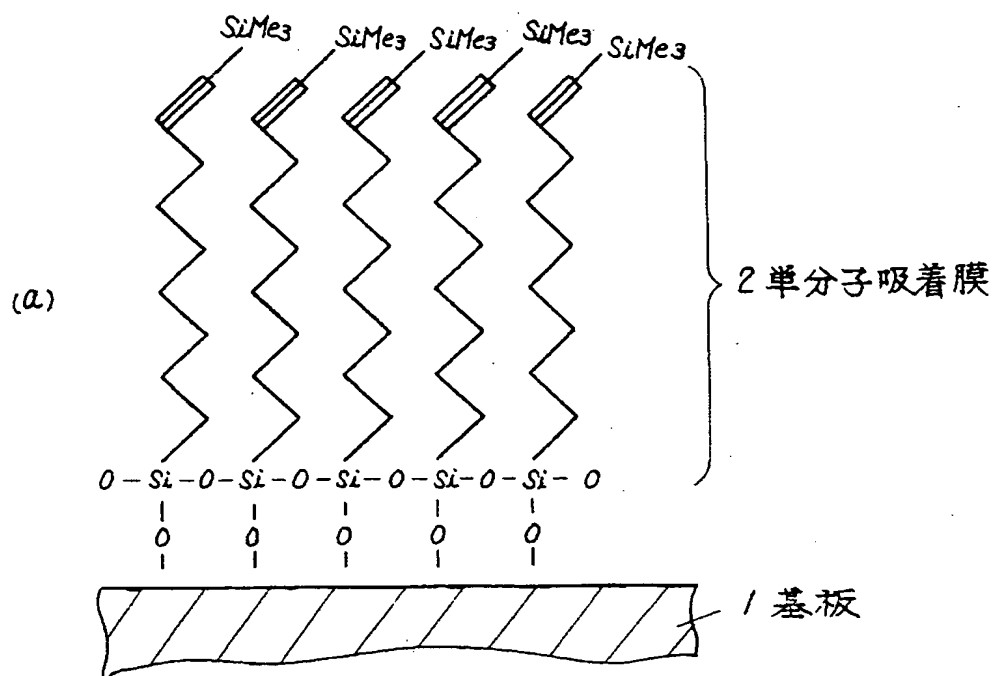
1……SiO<sub>2</sub>/Si基板、2……単分子吸着膜、3……Trans-ポリアセチレン結合、4……Cis-ポ

7  
リアセチレン結合、5……ポリアセン結合。

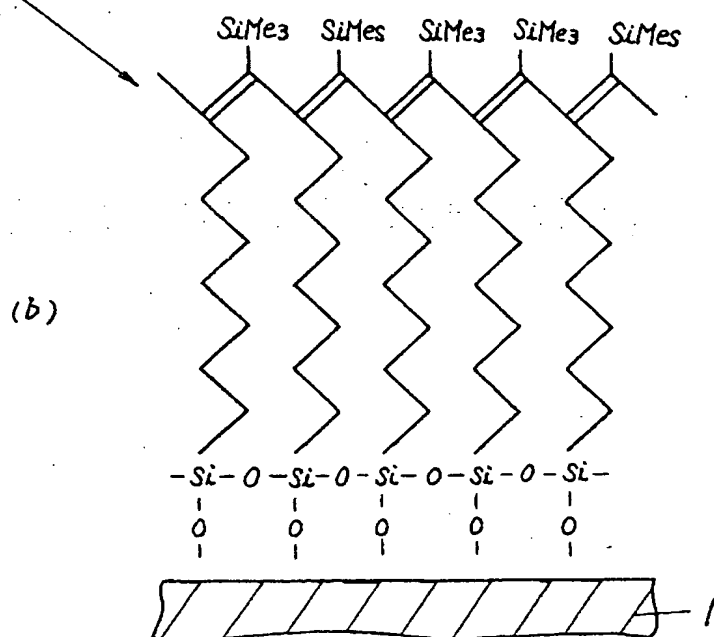
【第1図】



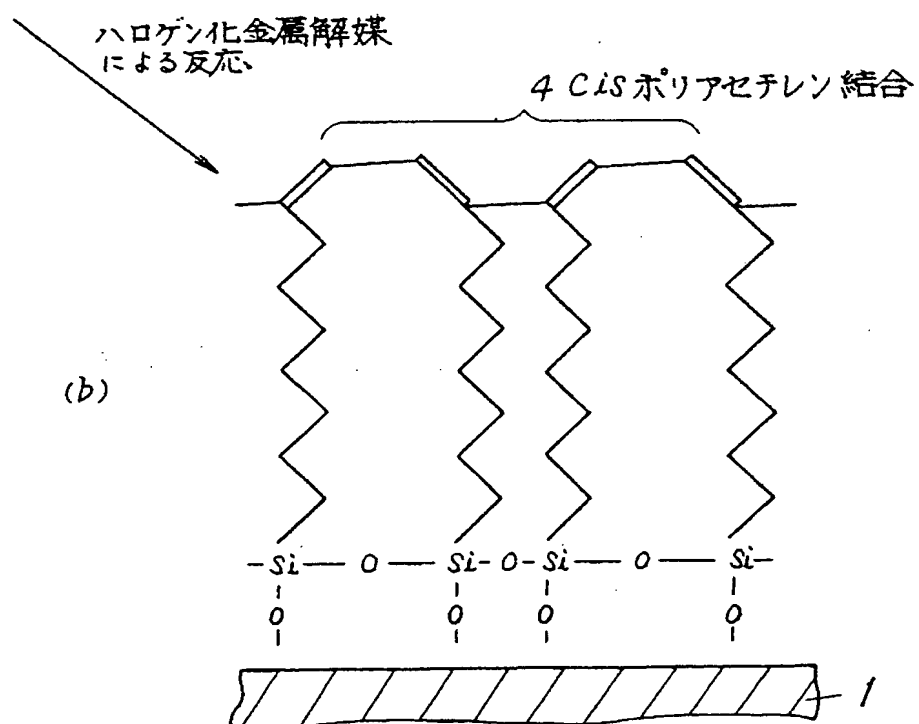
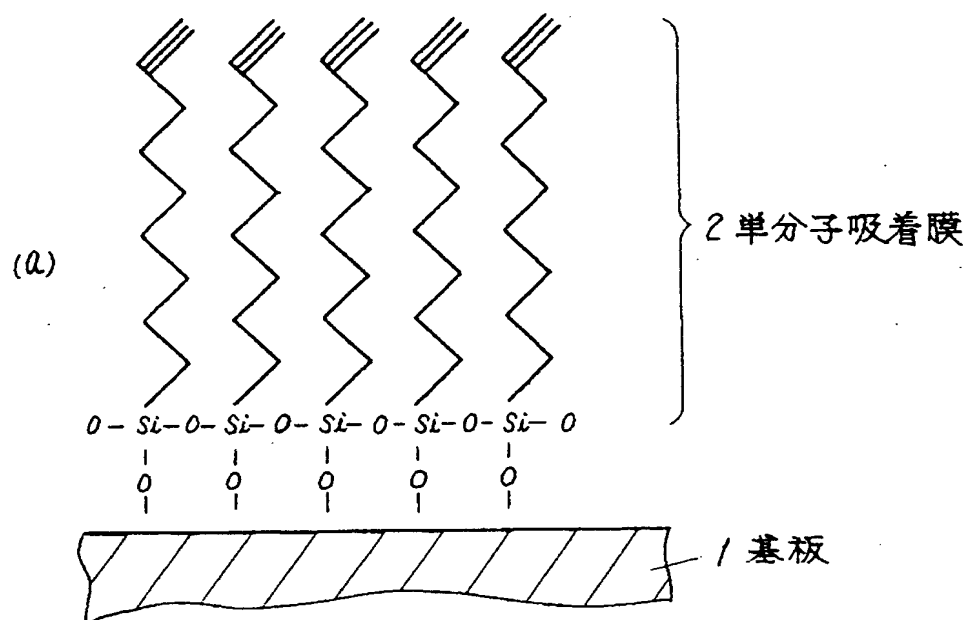
【第2図】



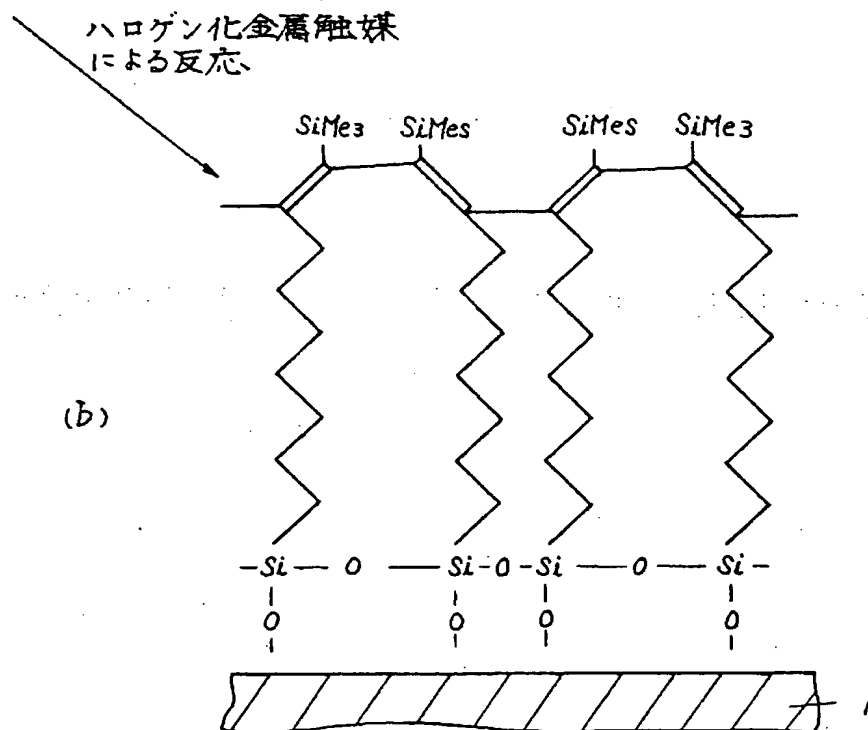
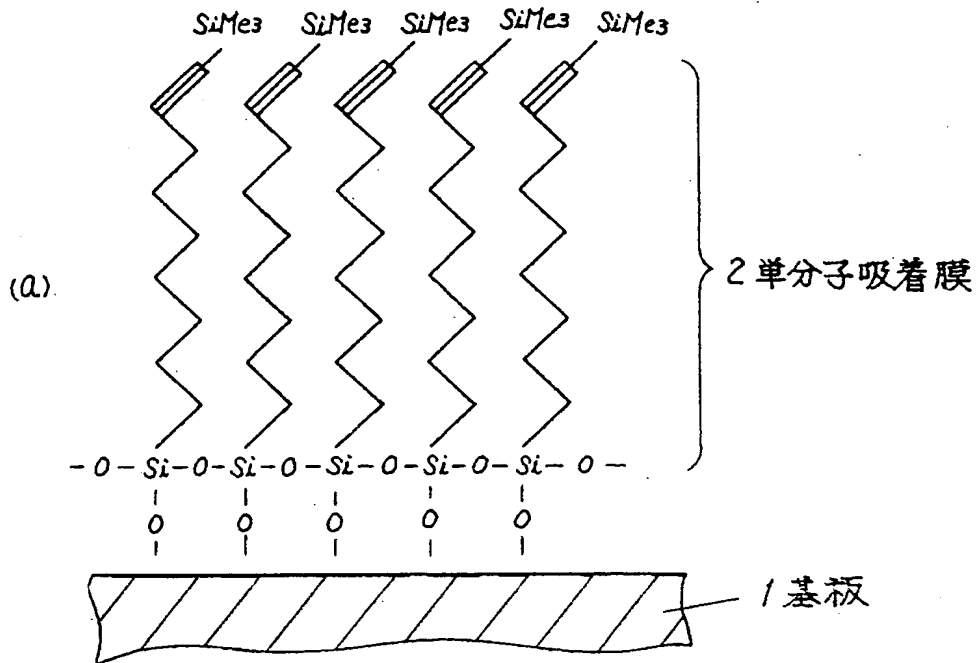
ハロゲン化金属触媒  
による反応



【第3図】



【第4図】



【第5図】

